

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

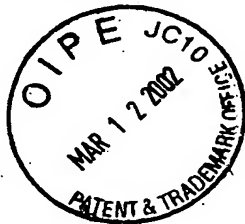
2001年 2月 6日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-030028

出 願 人
Applicant(s):

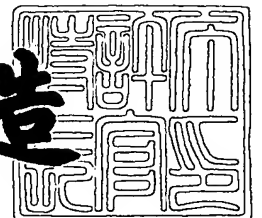
シャープ株式会社



2001年12月14日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3108693

【書類名】 特許願

【整理番号】 00J03880

【提出日】 平成13年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明の名称】 薄膜太陽電池およびその製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

 【氏名】 和田 健司

【特許出願人】

 【識別番号】 000005049

 【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100065248

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 野河 信太郎

 【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 014203

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9003084

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜太陽電池およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、透明導電層および光電変換層が、この順に 1 組積層されて構成された単接合型の薄膜太陽電池において、

前記透明導電層の光電変換層側の表面に複数の穴が形成されており、前記穴の表面に凹凸が形成されていることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項 2】 基板上に、透明導電層および結晶質シリコンを含む光電変換層がこの順に複数組積層されて構成された多接合型の薄膜太陽電池において、

前記透明導電層の光電変換層側の表面に複数の穴が形成されており、前記穴の表面に凹凸が形成されていることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項 3】 透明導電層の表面に形成された穴の直径が 200 nm 以上、2000 nm 以下の範囲にあり、該穴の深さが 50 nm 以上、1200 nm 以下の範囲にあり、該穴の表面にある凹凸の高低差が 10 nm 以上、300 nm 以下の範囲にあり、該凹凸の間隔が 100 nm 以上、1000 nm 以下の範囲にある請求項 1 または 2 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 4】 穴が形成された透明導電層表面の前記穴以外の表面に凹凸が形成されており、該凹凸の高低差が 10 nm 以上、300 nm 以下の範囲にあり、該凹凸の間隔が 100 nm 以上、1000 nm 以下の範囲にある請求項 1 から 3 のいずれかに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 5】 透明導電層が、酸化亜鉛を主体として形成されてなる請求項 1 から 4 のいずれかに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 6】 光電変換層が、結晶質シリコンを含む請求項 1、3 から 5 のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 7】 光電変換層は、光電変換層のうちの少なくとも 1 つの活性層が、結晶質を含むシリコンまたはシリコン合金からなる請求項 1 から 6 のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 8】 結晶質シリコンの活性層の (220) X 線回折ピークの積分強度 I_{220} と、(111) X 線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220} / I_{111}

1 が、5以上である請求項1から7のいずれか1つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項9】 透明導電層が基板面に対して配向している請求項1から8のいずれか1つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項10】 請求項1から9のいずれか1つに記載の薄膜太陽電池を製造するに際し、透明導電層をスパッタリング法により基板上に積層し、前記透明導電層の表面を酸またはアルカリ溶液で処理してエッチングすることにより、前記複数の穴を透明導電層の表面に形成する薄膜太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は薄膜太陽電池およびその製造方法に関し、より詳細には高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

将来の需給が懸念され、かつ地球温暖化現象の原因となる二酸化炭素排出の問題がある石油等の化石燃料の代替エネルギー源として太陽電池が注目されている。

この太陽電池は光エネルギーを電力に変換する光電変換層にp n接合を用いており、このp n接合を構成する半導体として一般的にはシリコンが最もよく用いられている。

【0003】

シリコンのなかでも、光電変換効率の点からは、単結晶シリコンを用いることが好ましい。しかし、原料供給や大面積化、低コスト化の問題がある。

一方、大面積化および低コスト化を実現するのに有利な材料として、アモルファスシリコンを光電変換層とした薄膜太陽電池も実用化されている。

さらには、単結晶シリコン太陽電池レベルの高くて安定な光電変換効率と、アモルファスシリコン太陽電池レベルの大面積化、低コスト化を兼ね備えた太陽電池を実現するために、結晶質シリコンの光電変換層への使用が検討されている。

特に、アモルファスシリコンの場合と同様の化学的気相成長法（以下、CVD 法

とする) による薄膜形成技術を用いて、結晶質シリコン薄膜を形成した薄膜太陽電池 (以下、結晶質シリコン薄膜太陽電池とする) が注目されている。

【 0 0 0 4 】

高効率な薄膜太陽電池を実現する上で重要な技術の 1 つに光閉込効果がある。

光閉込効果とは、光電変換層に接する透明導電層あるいは金属層の表面を凹凸化して、その界面で光を散乱させることで光路長を延長させ、光電変換層での光吸収量を増大させるものである。

【 0 0 0 5 】

光閉込効果を利用した技術として、例えば、特許第 1 6 8 1 1 8 3 号公報および特許第 2 8 6 2 1 7 4 号公報には、ガラス基板上に形成した透明導電層の粒径や凹凸の大きさを規定した太陽電池用基板を得ることが開示されている。

【 0 0 0 6 】

光閉込効果による光電変換効率の向上は、光電変換層の膜厚を低減する作用がある。これにより、特にアモルファスシリコン太陽電池の場合には、S t a e b l e r - W r o n s k i 効果に起因する光電変換効率の劣化を抑制できる。また、光吸収特性のためにアモルファスシリコンと比較して数倍から十数倍となる数 μ m オーダーもの厚さが必要とされる結晶質シリコン太陽電池の場合には、製膜時間を大幅に短縮することができる。すなわち、光閉込効果によって薄膜太陽電池の実用化への大きな課題である高効率化、安定化および低コスト化の全てを向上させることができる。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、現在までのところ、精力的な研究開発が行われているにも関わらず、結晶質シリコン薄膜太陽電池の光電変換効率は、アモルファスシリコン太陽電池の光電変換効率と比較して同等レベルでしかない。

【 0 0 0 8 】

H. Y a m a m o t o らは、P V S E C - 1 1, S a p p o r o, J a p a n, 1 9 9 9 において、ガラス基板の表面に微視的な表面凹凸を有する酸化錫を積層した A s a h i - U 基板上に、プラズマ C V D 法により微結晶シリコンを形成

した場合、酸化錫の表面に垂直な方向にシリコンの結晶粒が優先的に成長し、異なる凹凸表面から成長した互いに結晶方位の異なる結晶粒同士がぶつかることによって多量の欠陥が発生することを報告した。このような欠陥は、キャリアの再結合中心となるため、光電変換効率を著しく劣化させることになる。

【0009】

また、H. Yamamotoらは、表面凹凸を有する酸化錫の上に、さらに酸化亜鉛を厚く積層することで凹凸の程度を小さくした場合、酸化錫の場合と同様に、酸化亜鉛の表面に垂直な方向にシリコン結晶粒が成長し、異なる凹凸表面から成長した結晶粒同士はぶつかるが、それらの方位差が小さいため、発生する欠陥が少なくなることを同時に報告した。つまり、結晶質シリコン薄膜中の欠陥を低減するには、基板の表面凹凸をできるだけ小さくすればよいのは明らかである。

しかしながら、表面凹凸をなくす、あるいは小さくすることは、光閉込効果を向上させて光電変換効率の高い薄膜太陽電池を得る目的に対して相反する結果をもたらす。

【0010】

前記の特許第1681183号公報および特許第2862174号公報に開示された、表面に凹凸形状を有する透明導電層が形成されたガラス基板は、未だ十分な低コスト化が実現されておらず、薄膜太陽電池の普及を妨げる要因の一つとなっている。

上記の解決策として、透明導電層に酸化亜鉛を使用することが注目されている。酸化亜鉛は透明導電層として広く用いられている酸化錫あるいはITOといった材料と比較して安価であり、さらに、耐プラズマ性が高いという利点を有しており、薄膜太陽電池用透明導電層の材料として好適である。

【0011】

酸化亜鉛を薄膜太陽電池用透明導電層の材料として用いた例が、特許第2974485号公報、特開平10-65197号公報および特開平11-233800号公報に開示されている。

上記の公報では、透明導電層として酸化亜鉛層をスパッタリング法により作製

し、この酸化亜鉛層をエッチングすることにより、表面に凹凸形状を設けた薄膜太陽電池が開示されている。

しかしながら、これらの例は全て、アモルファスシリコン太陽電池の透明導電層に酸化亜鉛を単に用いたものであり、結晶質シリコン中の薄膜に、欠陥密度の低減と高い光閉込効果とを両立させる好適な透明導電層表面の構造は、未だ明らかとはなっていない。

【 0 0 1 2 】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させたシリコン層を有する高効率な薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

この発明によれば、基板上に、透明導電層および光電変換層が、この順に1組積層されて構成された単接合型の薄膜太陽電池において、前記透明導電層の光電変換層側の表面に複数の穴が形成されており、前記穴の表面に凹凸が形成されていることを特徴とする薄膜太陽電池が提供される。

【 0 0 1 4 】

この発明の別の観点によれば、前記の本発明の薄膜太陽電池を製造するに際し、透明導電層をスパッタリング法により基板上に積層し、前記透明導電層の表面を酸またはアルカリ溶液で処理してエッチングすることにより、前記複数の穴を透明導電層の表面に形成する薄膜太陽電池の製造方法が提供される。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施例を説明する。

本発明の太陽電池に用いることができる基板としては、太陽電池全体を支持し、補強するものであれば特に限定されるものではなく、さらに耐熱性を有するもの（例えば、200℃程度）が好ましい。また、スーパーストレート型の太陽電池に使用し得るものが好ましい。例えば、ガラス；ポリイミド、PET、PEN、PES、テフロン等の耐熱性の高分子フィルム；ステンレス鋼（SUS）、ア

ルミニウム板等の金属、セラミック等を単独又は積層構造で用いることができる。なかでも、耐熱性を有し、透明であることが好ましい。これらの基板は、適当な強度及び重量等を備える膜厚、例えば、0.1～30 mm程度の膜厚であることが適当である。また、基板の利用態様に応じて、表面に凹凸を有していてもよいし、さらに絶縁膜、導電膜、バッファ層等又はこれらが組み合わされて形成されていてもよい。

【0016】

透明基板上に形成される透明導電層としては、特に限定されるものではなく、例えば、 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、ITO等の透明導電材等の単層又は積層層により形成することができる。なかでも ZnO が好ましい。透明導電層は、抵抗率を低減するという観点から、不純物が含有されていてもよい。この場合の不純物は、ガリウムやアルミニウム等のIII族元素が挙げられる。その濃度は、例えば、 $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ が挙げられる。透明導電層の膜厚は、0.1 nm～2 μm 程度が挙げられる。これらは、基板上に、スパッタ法、真空蒸着法、EB蒸着法、常圧CVD法、減圧CVD法、ソルゲル法、電析法等によって形成することができる。なかでも、透明導電層の透過率や抵抗率を結晶質シリコン薄膜太陽電池に適したものに制御しやすいことからスパッタ法が好ましい。

【0017】

透明導電層は、後述する光電変換層側の表面に複数の穴が形成されており、その穴の表面にはさらに凹凸が形成されている。これらの穴及び凹凸は、光電変換層の光吸収特性に適した太陽光の散乱又は反射状態を生じさせることができる数、大きさ、形状、深さ等を有する。

例えば、太陽光スペクトルの中心の波長450～650 nm程度の中波長のみならず、さらに長波長に対しても十分な光散乱効果を生じさせることができるものが好ましい。具体的には、略立方体、直方体、円柱、円錐、球、半球等の形状が挙げられる。

【0018】

穴の直径は200～2000 nm程度、好ましくは400～1200 nm程度

、穴の深さは50～1200nm程度、好ましくは100～800nm程度、凹凸の高低差は10～300nm程度、好ましくは20～200nm程度、凹凸の間隔は100～1000nm程度、好ましくは200～800nm程度が挙げられる。

また、穴が形成された透明導電層表面の穴以外の表面に凹凸が形成されていることが好ましい。この場合の凹凸の高低差は10～300nm程度、好ましくは20～200nm程度、凹凸の間隔は100～1000nm程度、好ましくは200～800nm程度が挙げられる。

【0019】

透明導電層上に形成される光電変換層は、通常、pin接合により形成される。ここで、光電変換層は、結晶質シリコンを含む層であってもよいし、非晶質シリコンを含む層であってもよい。特に、複数のpin接合を有する多接合型の薄膜太陽電池では、すべての光電変換層が結晶質シリコンを含む層または非晶質シリコンを含む層でなくてもよく、例えば、結晶質シリコンを含む層と非晶質シリコンを含む層が積層されていてもよい。

なかでも、単接合型の薄膜太陽電池では、光電変換層が、結晶質シリコンを含む層からなるのが好ましい。

多接合型の薄膜太陽電池では、結晶質シリコンを含む層と非晶質シリコンを含む層が混在するのが好ましい。

なお、この発明の多接合型の薄膜太陽電池では、複数の透明導電層を有するが、すべての透明導電層の光電変換層側の表面に前記の穴及び凹凸が形成されていてもよいし、いずれかの透明導電層の光電変換層側の表面に前記の穴及び凹凸が形成されていてもよい。

【0020】

結晶質シリコンを含む光電変換層は、特に注意することがない限り、多結晶及び単結晶のほか、いわゆる微結晶又はマイクロクリスタルと呼ばれる結晶成分等の全ての結晶状態を含む。これらの結晶状態は、光電変換層の全体にわたって示されていてもよいし、光電変換層を構成する各層が全体的に又は部分的にこのような状態であればよい。

結晶質シリコン光電変換層としては、光電変換層を構成する p i n 接合の p 層、i 層、n 層の全ての層が上記の結晶質シリコンで形成されているものが挙げられるが、i 層ならびに p 層、n 層のいずれか前記透明導電層に接する方が結晶質シリコンであってもよい。

また、結晶質シリコンには、合金化されたシリコン、例えば、炭素が添加された $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ 、ゲルマニウムが添加された $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 又はそのほかの不純物等が添加されたシリコンが含まれる。

【0021】

光電変換層を構成する p 層は、III 族元素（例えば、ボロン、アルミニウム、ゲルマニウム、インジウム、チタン等）が含有された層である。p 層は、単層であってもよいし、III 族元素濃度が異なる又は徐々に変化する積層層により形成されていてもよい。III 族元素濃度としては、例えば、0.01～8原子%程度が挙げられる。p 層の膜厚は、例えば、1～200nm程度が挙げられる。

【0022】

p 層は、シリコン層を p 型の導電型を有するように形成することができる方法であれば、どのような方法によっても形成することができる。シリコン層を形成する方法としては、代表的には CVD 法が挙げられる。ここでの CVD 法としては、常圧 CVD、減圧 CVD、プラズマ CVD、ECR プラズマ CVD、高温 CVD、低温 CVD 等のいずれであってもよい。なかでも、RF から VHF の周波数帯の高周波によるもの、ECR プラズマ CVD 法、これらの組み合わせ等が好ましい。例えば、プラズマ CVD 法を利用する場合には、その条件は、周波数 10～200MHz 程度、パワー数 W～数 kW 程度、チャンバー内圧力 0.1～20 Torr 程度、基板温度は室温～600℃程度等が挙げられる。

【0023】

シリコン含有ガスとしては、例えば、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 等が挙げられる。シリコン含有ガスは、通常、希釈ガスとして、 H_2 、Ar、He、Ne、Xe 等の不活性ガスとともに使用される。なかでも H_2 ガスが好ましい。シリコン含有ガスと希釈ガスとの混合比は、一定で又は変化させながら、例えば、容量比で 1:1～1:100 程度とすることが適

当である。なお、ドーピングガスとしては、任意にIII族元素を含有するガス、例えば、 B_2H_6 等を用いてもよい。

【0024】

この場合、シリコン含有ガスとIII族元素を含有するガスとの混合比は、CVD等の成膜装置の大きさ、得ようとするIII族元素濃度等に応じて適宜調整することができ、一定で又は変化させながら、例えば、容量比で1:0.001~1:1程度とすることができる。なお、III族元素のドーピングは、上記のように結晶質シリコン層の成膜と同時に行ってもよいが、シリコン層を形成した後、イオン注入、結晶質シリコン層の表面処理又は固相拡散等により行ってもよい。なお、任意に、シリコン含有ガス等にフッ素含有ガスを添加してもよい。フッ素含有ガスとしては、例えば、 F_2 、 SiF_4 、 SiH_2F_2 等が挙げられる。この場合のフッ素含有ガスの使用量は、例えば、水素ガスの0.01~10倍程度が挙げられる。

【0025】

i層は、実質的にp型及びn型の導電型を示さない層であるが、光電変換機能を損なわない限り、非常に弱いp型又はn型の導電型を示すものであってもよい。i層は、結晶質シリコン層から形成されている。i層は、例えば、プラズマCVD法によって形成することができる。その場合の膜厚は、例えば、0.1~10 μm 程度が挙げられる。使用ガスとしては、III族元素を含まない以外は、p層と実質的に同様のものを同様に用いることができる。また、成膜条件としては、p層と実質的に同様のものが挙げられる。

【0026】

ドーパントガスとしては、III族元素を含むガス、例えば、 PH_3 等を使用する以外は、p層およびi層と同様に形成することができる。

【0027】

ドナーとなる不純物としては、例えば、リン、砒素、アンチモン等が挙げられ、不純物濃度は、 $10^{18} \sim 10^{20} cm^{-3}$ 程度が挙げられる。

n層の膜厚は、例えば、10~100nm程度が挙げられる。

【0028】

光電変換層は、光電変換層のうちの少なくとも1つの活性層が、結晶質を含むシリコンまたはシリコン合金からなる構成とすることにより、アモルファスシリコンでは光電変換に利用できない波長700nm以上の長波長光を十分に利用することができる。

特に、前記結晶質を含むシリコンまたはシリコン合金から成る活性層の(220) X線回折ピークの積分強度 I_{220} と(111) X線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} が5以上である場合には、非常に欠陥の少ない活性層が形成されており、高い光電変換効率が得られる。

【0029】

透明導電層が基板面に対して配向することにより、透明導電層の光電変換層側の表面に形成される前記複数の穴および穴の表面に形成される凹凸からなる本発明の凹凸構造が均一に得やすくなり、薄膜太陽電池の光電変換特性が均一化される。例えば酸化亜鉛を透明導電層に用いた場合では、X線回折法で得られる(0001)回折ピークの積分強度が、全回折ピークの積分強度の和に対して70%以上となっている場合が好ましい。

【0030】

透明導電層の表面に、上記のような複数の穴及び凹凸を形成する方法としては、透明導電層の表面を酸又はアルカリ等で処理する化学的な方法、透明導電層の表面にイオンやプラズマ等を照射する物理的な方法、さらには、マグネトロンスパッタリング法によって透明導電層を作製する場合の条件を、自然に穴及び凹凸が発生するように設定する方法等の種々の方法が挙げられる。

【0031】

前記の化学的な方法として、透明導電層にエッチングを行うことは、エッチャントの種類、濃度あるいはエッチング時間等を適宜変更することにより、透明導電層の表面形状を容易に制御できるので望ましい。このとき、酸溶液またはアルカリ溶液に浸漬して行うエッチングは、製造コストを低減する上で望ましい。

【0032】

酸溶液としては、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、酢酸、蟻酸、過塩素酸等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。これらのなかでも、塩酸、酢酸が好まし

い。これらの酸溶液は、例えば0.05～5重量%程度の濃度で利用できる。特に酢酸のような比較的弱い酸の場合には、0.1～5重量%程度の濃度で利用することが好ましい。

【0033】

アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の1種または2種以上の混合物が挙げられる。これらのなかでも、水酸化ナトリウムが好ましい。これらのアルカリ溶液は1～10重量%程度の濃度で利用することが好ましい。

【0034】

透明導電層は、例えばスパッタリング法、常圧CVD法、減圧CVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、電析法等の公知の方法により作製できる。これらのなかでも、透明導電層をスパッタリング法により作製することは、透明導電層の透過率や抵抗率を薄膜太陽電池に適したものに制御することが容易であるので望ましい。

【0035】

スパッタリング法では、透明導電層の作製条件を、本発明の凹凸構造が自然に発生するように設定して穴および凹凸の形状を制御してもよいし、基板自体にエッチングや機械加工等を施すことで穴および凹凸を設けてもよい。

【0036】

なお、本発明の薄膜太陽電池の構造形態には、ガラス基板側から光を入射させるスーパーストレート型の薄膜太陽電池およびシリコン層側から光を入射させるサブストレート型が含まれる。

サブストレート型の場合、本発明の薄膜太陽電池は少なくとも、金属基板あるいは表面に金属が被覆された基板、表面に穴および凹凸を有する透明導電層、光電変換層で構成されており、透明導電層は金属面により反射された光の散乱層として機能する。

【0037】

以下、本発明の薄膜太陽電池の実施例を詳細に説明するが、これらによって本発明は限定されない。

実施例 1

この実施例における単接合型薄膜太陽電池の構造を図 1 に示す。

図 1 において、スーパーストレート型の単接合型薄膜太陽電池は、ガラス板 11a とその上に形成された透明導電層 11b からなる薄膜太陽電池用基板 11 上に、結晶質シリコン光電変換層 17、裏面反射層 15、裏面電極 16 がこの順に積層されてなる。

結晶質シリコン光電変換層 17 は、p 型結晶質シリコン層 12、i 型結晶質シリコン層 13 及び n 型結晶質シリコン層 14 からなる。

透明導電層 11b 上には、概略球形のガラス板 11a には至らない穴が多数形成されている。

【0038】

このような多接合型薄膜太陽電池を以下のように形成した。

まず、表面が平滑なガラス板 11a 上にマグネトロンスパッタリング法により基板温度 150℃ で、透明導電層 11b として酸化亜鉛を厚さ 100nm となるように形成し、薄膜太陽電池用基板 11 とした。

【0039】

透明導電層 11b には、 $1 \times 10^{21} / \text{cm}^{-3}$ 程度のガリウムが添加されている。この結果、得られた透明導電層 11b のシート抵抗は $10 \Omega / \square$ であり、波長 800nm の光に対する透過率は 80% であった。また、透明導電層 11b に対して X 線回折法を行ったところ、(0001) 回折ピークの積分強度が全回折ピークの積分強度の和に対して 75% であった。

【0040】

続いて、透明導電層 11b 表面のエッチングを行った。基板 11 を液温 25℃ の 1 重量% 酢酸水溶液に 180 秒浸した後、基板 11 の表面を純水で十分に洗浄した。

エッチング後の透明導電層 11b の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が 200~1400nm 程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。この穴および周辺の表面形状を原子間力顕微鏡により観察した。

観察結果に基づく透明導電層 11b 表面の穴の表面形状の概略を、図 2 に示す。

【0041】

図 2 において、透明導電層 11b の表面に形成された穴の 1 つの深さ 21 は 80～1000 nm 程度の分布を有しており、穴の直径 22 に対する穴の深さ 21 の比率はおおよそ 0.1～1 の範囲であった。さらに前記穴の表面には凹凸が形成されており、この凹凸の大きさ（凹凸の高低差）23 は 10～280 nm 程度の分布を有しており、凹凸の間隔 24 は 100～900 nm 程度であった。この凹凸間隔 24 に対する凹凸大きさ 23 の比率は、約 0.1～1 の範囲であった。

【0042】

次いで、得られた基板 11 上に、高周波プラズマ CVD 法により、透明導電層 11b 上に厚さ 20 nm の p 型結晶質シリコン層 12、厚さ 2 μ m の i 型結晶質シリコン層 13、厚さ 30 nm の n 型結晶質シリコン層 14 を順に積層することで、結晶質シリコン光電変換層 17 を作製した。成膜時の基板温度は各々の層において 200℃とした。

p 型結晶質シリコン層 12 形成時には、 SiH_4 ガスを流量比で 5 倍の H_2 ガスにより希釈したものを原料ガスとして用いるとともに、さらに B_2H_6 ガスを SiH_4 ガス流量に対して 0.01% 添加して成膜した。また、i 型結晶質シリコン層 13 形成時には、p 型結晶質シリコン層 12 と同様の原料ガスを、n 型結晶質シリコン層 14 形成時には、さらに PH_3 ガスを SiH_4 ガス流量に対して 0.01% 添加して用いた。

【0043】

プラズマ CVD 装置（図示せず）から一旦取り出した後、得られた結晶質シリコン光電変換層 17 に対して X 線回折法を行ったところ、(220) X 線回折ピークの積分強度 I_{220} と (111) X 線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} は 3 であった。ここで、実際に得られた X 線回折ピークは、結晶質シリコン光電変換層 17 中の i 型結晶質シリコン層 13 単体の情報ではないが、i 型結晶質シリコン層 13 に比べて p 型および n 型結晶質シリコン層 12 および 14 層の膜厚は非常に薄いので、i 型結晶質シリコン層 13 の結晶配向性を反映して

いるものとして差し支えない。

【0044】

その後、マグネトロンスパッタリング法により裏面反射層15として酸化亜鉛を厚さ50nm、電子ビーム蒸着法により裏面電極16として銀を厚さ500nmで形成し、ガラス板11a側から光を入射するスーパーストレート型の単接合型薄膜太陽電池を完成した。

得られた薄膜太陽電池のAM1.5 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射条件下における電流-電圧特性を表1に示す。

【0045】

【表1】

	透明導電層の性質 多結晶シリコン層の配向性	短絡電流 (mA/ cm^2)	開放電圧 (V)	形状因子	光電変換効率 (%)
実施例1	酸化亜鉛 エッチング180秒 穴が形成 穴表面に凹凸あり $I_{220}/I_{111}=3$	25.0	0.53	0.70	9.28
実施例2	酸化亜鉛 エッチング240秒 穴が形成 全面に凹凸あり $I_{220}/I_{111}=3$	25.8	0.53	0.70	9.57
実施例3	酸化亜鉛 エッチング240秒 穴が形成 全面に凹凸あり $I_{220}/I_{111}=5.5$	25.8	0.55	0.72	10.22
比較例1	酸化錫上に酸化亜鉛を被覆 凹凸平均高さ150nm 凹凸平均間隔180nm $I_{220}/I_{111}=1.5$	24.9	0.50	0.66	8.22
比較例2	酸化亜鉛 エッチング60秒 穴が形成 穴以外に顕著な凹凸なし $I_{220}/I_{111}=3$	22.8	0.53	0.72	8.70

【0046】

実施例2

透明導電層11b表面のエッチングの際に、基板11を酢酸水溶液に浸す時間を240秒とした以外は実施例1と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。

結晶質シリコン光電変換層 17 の形成前に、透明導電層 11b の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が 400~1000 nm 程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。

【0047】

実施例 1 と同様にして結晶質シリコン光電変換層 17 の形成した後、表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。原子間力顕微鏡により測定した透明導電層 11b の表面形状の概略を図 3 に示す。

【0048】

前記穴の深さ 31 は 100~700 nm 程度の分布を有しており、穴の直径 32 に対する穴の深さ 31 の比率はおおよそ 0.1~1 の範囲であった。

また、穴の表面、および穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさ 33 (凹凸の高低差) は 20~200 nm 程度の分布を有しており、凹凸の間隔 34 は 200~800 nm 程度の分布を有していた。この凹凸間隔 34 に対する凹凸大きさ 33 の比率はおおよそ 0.1~1 の範囲であった。実施例 1 の場合と比較して、エッチング時間を長くすることにより、透明導電層 11b 表面に形成される穴および凹凸の形状がより均一化されたものと考えられる。

【0049】

さらに、結晶質シリコン光電変換層 17 を形成した後に X 線回折法を行ったところ、(220) X 線回折ピークの積分強度 I_{220} と (111) X 線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} は 3 であり、実施例 1 の場合と変わらなかった。透明導電層 11b の性質および結晶質シリコン光電変換層 17 の配向性について表 1 に示す。

【0050】

この薄膜太陽電池の AM1.5 (100 mW/cm²) 照射条件下における電流-電圧特性を表 1 に示す。実施例 1 の場合と比較すると、開放電圧および形状因子の値は変化していないが、短絡電流の値が増加していることが分かる。

【0051】

比較例 1

従来技術を用いた例として、表面が平滑なガラス板（11aに相当する）上に形成する透明導電層を、常圧CVD法により形成した酸化錫と、さらにその上にマグネトロンスパッタリング法により形成した酸化亜鉛を被覆したものを用い、エッチングを行わないこと以外は実施例1と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。

【0052】

酸化錫は、特許第2862174号公報に開示されている方法に従って作製した。すなわち、表面に酸化ケイ素膜が形成されているガラス板を600℃に熱し、 SnCl_4 、水、メタノール、フッ酸を N_2 ガスで希釈したものをガラス板の表面に吹き付けることにより、凹凸の平均高さが150nm、平均間隔が180nmである表面凹凸形状を有する酸化錫を作製した。

【0053】

この酸化錫の平均膜厚は600nm、シート抵抗は $10\Omega/\square$ 、波長800nmの光に対する透過率は78%であった。なお、酸化亜鉛は結晶質シリコン層形成中に生じる水素プラズマによる酸化錫の還元反応を防止するために設けられており、厚さは30nmと薄いので、酸化錫表面の凹凸形状にはほとんど影響を与えない。

【0054】

実施例1と同様にして結晶質シリコン光電変換層を形成した後、X線回折法を行ったところ、(220)X線回折ピークの積分強度 I_{220} と(111)X線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} は1.5であった。

透明導電層の性質および結晶質シリコン光電変換層17の配向性について表1に示す。

【0055】

この薄膜太陽電池のAM1.5 ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射条件下における電流-電圧特性を表1に示す。

【0056】

実施例1および2の場合と比較すると、短絡電流の値はほとんど変化していないが、開放電圧および形状因子の値が低下していることが分かる。X線回折法の

結果と併せて考えると、従来用いられてきた透明導電層の構造では結晶質シリコン層の形成中に多量の欠陥が導入されてしまうものと考えられる。

【0057】

比較例 2

透明導電層 11b 表面のエッチングの際に、基板を酢酸水溶液に浸す時間を 60 秒とした以外は実施例 1 と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。

透明導電層を形成した後、結晶質シリコン光電変換層を形成する前に、透明導電層の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、直径が 50～200 nm 程度の概略円形の穴が透明導電層の表面に多数形成されていることが分かった。

【0058】

この穴および周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定したところ、穴の深さは 10～100 nm 程度の分布を有しており、穴の直径に対する穴の深さの比率はおおよそ 0.1～1 の範囲であった。また、実施例 1～3 の場合とは異なり、穴の表面および穴が形成されていない表面には明確な凹凸が形成されてはいなかった。

【0059】

さらに、結晶質シリコン光電変換層を形成した後に X 線回折法を行ったところ、(220) X 線回折ピークの積分強度 I_{220} と (111) X 線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} は 3 であり、実施例 1 および 2 の場合と変わらなかった。

透明導電層の性質および結晶質シリコン光電変換層 17 の配向性について表 1 に示す。

【0060】

この単接合型薄膜太陽電池の AM1.5 (100 mW/cm²) 照射条件下における電流－電圧特性を表 1 に示す。実施例 1 および 2 の場合と比較すると、開放電圧および形状因子の値はほとんど変化していないが、短絡電流の値が減少していることが分かる。すなわち、透明導電層のエッチング時間が不十分であるために、透明導電層表面の構造が光閉込効果を発するには不十分なものとなっていると考えられる。

【0061】

実施例 3

i 型結晶質シリコン層 13 の形成の際に、 SiH_4 ガスを流量比で 30 倍もの H_2 ガスにより希釈したものを原料ガスとすること以外は実施例 2 と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。結晶質シリコン光電変換層 17 の形成後に X 線回折法を行ったところ、(220) X 線回折ピークの積分強度 I_{220} と (111) X 線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} は 5.5 であった。

透明導電層 11b の性質および結晶質シリコン光電変換層 17 の配向性について表 1 に示す。

【0062】

この単接合型薄膜太陽電池の AM1.5 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 照射条件下における電流-電圧特性を表 1 に示す。

実施例 2 の場合と比較すると、開放電圧および形状因子の向上が見られた。X 線回折法の結果と併せて考えると、本発明の透明導電層 11b の構造は、結晶質シリコン光電変換層 17 の形成中に多量の欠陥が導入されることがなく、適切な結晶質シリコン層の形成条件を設定することで、高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池が製造できることが明らかとなった。

【0063】

実施例 4

図 1 において、スーパーストレート型の多接合型薄膜太陽電池は、ガラス板 11a とその上に形成された第 1 透明導電層 11b からなる薄膜太陽電池用基板 11 上に、第 1 シリコン光電変換層 27、第 2 透明導電層 11c、第 2 シリコン光電変換層 37、裏面反射層 15、裏面電極 16 がこの順に積層されてなる。第 1 透明導電層 11b 上には、実施例 1 と同様に、概略球形のガラス板 11a には至らない穴が多数形成されている。

また、第 1 シリコン光電変換層 27 および第 2 シリコン光電変換層 37 は、それぞれ p 型シリコン層 12a, 12b、i 型シリコン層 13a, 13b 及び n 型シリコン層 14a, 14b からなる。

このような多接合型薄膜太陽電池は、以下のように形成することができる。

【0064】

まず、表面が平滑なガラス板11a上に、マグネトロンスパッタリング法により基板温度150℃で、第1透明導電層11bとして酸化亜鉛を厚さ100nmとなるように形成し、薄膜太陽電池用基板11とした。第1透明導電層11bには $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 程度のガリウムが含有されている。この結果、得られた第1透明導電層11bのシート抵抗は $6 \Omega / \square$ であり、波長800nmの光に対する透過率は80%であった。また、第1透明導電層11bに対してX線回折を行ったところ、(0001)回折ピークの積分強度が全回折ピークの積分強度の和に対して75%であった。

【0065】

続いて、第1透明導電層11b表面のエッチングを行った。基板11を液温25℃の1重量%酢酸水溶液に200秒間浸した後、基板11表面を純水で十分に洗浄した。エッチング後の第1透明導電層11bのシート抵抗は $10 \Omega / \square$ となった。得られた第1透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が200~1600nm程度の概略円形のガラス板11aには至らない穴が多数形成されていることが分かった。

【0066】

このようにして得られた基板11上に、高周波プラズマCVD装置を用いて、高周波プラズマCVD法により、厚さ20nmのp型非晶質シリコン層12a、厚さ300nmのi型非晶質シリコン層13a、厚さ30nmのn型非晶質シリコン層14aを順に積層することで、非晶質シリコンからなる第1シリコン光電変換層27を作製した。成膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。p型非晶質シリコン層12a形成時には、 SiH_4 ガスを流量比で5倍の H_2 ガスにより希釈したものを原料ガスとして用いるとともに、さらに B_2H_6 ガスを SiH_4 ガス流量に対して0.01%添加して成膜した。また、i型非晶質シリコン層13aは、p型非晶質シリコン層12aと同様の原料ガスを、n型非晶質シリコン層14aは、さらに PH_3 ガスを SiH_4 ガス流量に対して0.01%添加して用いた。

【0067】

第 1 シリコン光電変換層 2 7 を形成した後に X 線回折法を行ったところ、(2 2 0) X 線回折ピークの積分強度 I_{220} と (1 1 1) X 線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220} / I_{111} は 3 であり、実施例 1 の場合と変わらなかった。

【0 0 6 8】

プラズマ CVD 装置から得られた基板 1 1 を一旦取り出し、再度マグネトロンスパッタリング法により第 2 透明導電層 1 1 c として酸化亜鉛を第 1 透明導電層 1 1 b と同じ条件で成膜し、膜厚は 5 n m とした。

次いで、上記基板 1 1 上に、実施例 1 の結晶質シリコン光電変換層と同じ条件で第 2 シリコン光電変換層 3 7 を作製した後、実施例 1 と同様に、裏面反射層 1 5 および裏面電極 1 6 を形成した。これにより、ガラス板 1 1 a 側から光を入射するスーパーストレート型の多接合型薄膜太陽電池を完成した。

【0 0 6 9】

得られた多接合型薄膜太陽電池の AM 1. 5 (1 0 0 mW / c m²) 照射条件下における電流－電圧特性を表 2 に示す。

【0 0 7 0】

【表 2】

	短絡電流 (mA / c m ²)	開放電圧 (V)	形状因子	光電変換効率 (%)
実施例 4	1 2 . 8	1 . 2 0 5	0 . 6 9 5	1 0 . 7 2

【0 0 7 1】

以上、表面が平滑なガラス板上に、マグネトロンスパッタリング法により形成した透明導電層としての酸化亜鉛層を、1 重量% 酢酸水溶液でエッチングしたものを基板として用いたスーパーストレート型の薄膜太陽電池により本発明の実施の形態を説明したが、本発明が効果を発するところは本実施例に限定されるものではない。

【0 0 7 2】

【発明の効果】

本発明の薄膜太陽電池では、十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させた結晶質半導体層を有する高効率な薄膜太陽電池およびその製造方法を提供す

ることができる。

本発明の薄膜太陽電池の製造方法では、本発明の薄膜太陽電池を安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例 1 による単接合型薄膜太陽電池構造の模式図

【図 2】

本発明の実施例 1 における透明導電層の表面形状の模式図

【図 3】

本発明の実施例 2 における透明導電層の表面形状の模式図

【図 4】

本発明の実施例 4 による多接合型薄膜太陽電池構造の模式図

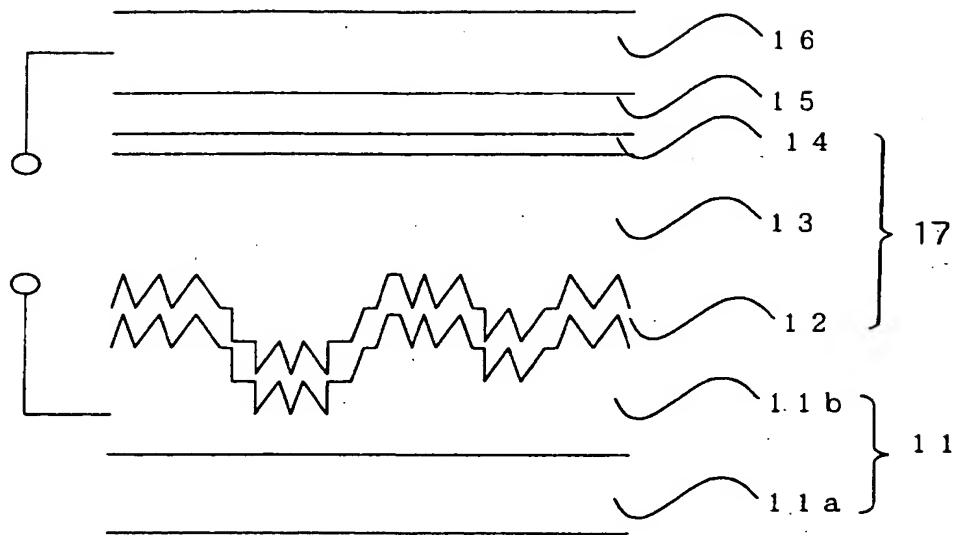
【符号の説明】

- | | |
|-------|------------------|
| 1 1 | 基板 |
| 1 1 a | ガラス板 |
| 1 1 b | 透明導電層（第 1 透明導電層） |
| 1 1 c | 透明導電層（第 2 透明導電層） |
| 1 2 | p 型シリコン層 |
| 1 3 | i 型シリコン層 |
| 1 4 | n 型シリコン層 |
| 1 5 | 裏面反射層 |
| 1 6 | 裏面電極 |
| 1 7 | 結晶質シリコン光電変換層 |
| 2 1 | 穴の深さ |
| 2 2 | 穴の直径 |
| 2 3 | 凹凸大きさ（凹凸の高低差） |
| 2 4 | 凹凸間隔 |
| 2 7 | 第 1 シリコン光電変換層 |
| 3 1 | 穴の深さ |

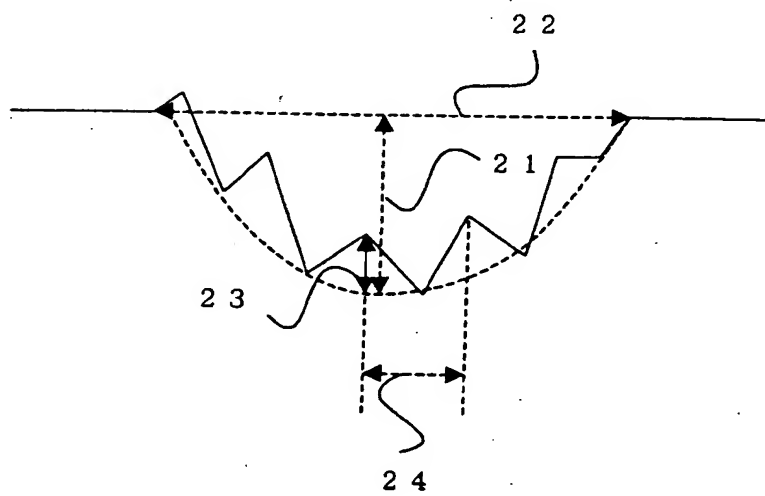
- 3 2 穴の直径
- 3 3 凹凸大きさ（凹凸の高低差）
- 3 4 凹凸間隔
- 3 7 第 2 シリコン光電変換層

【書類名】 図面

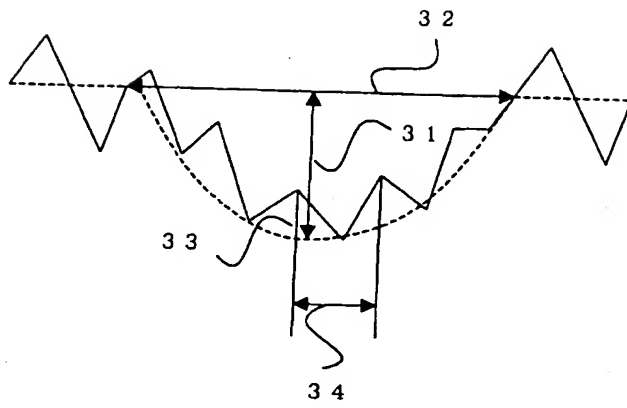
【図 1】



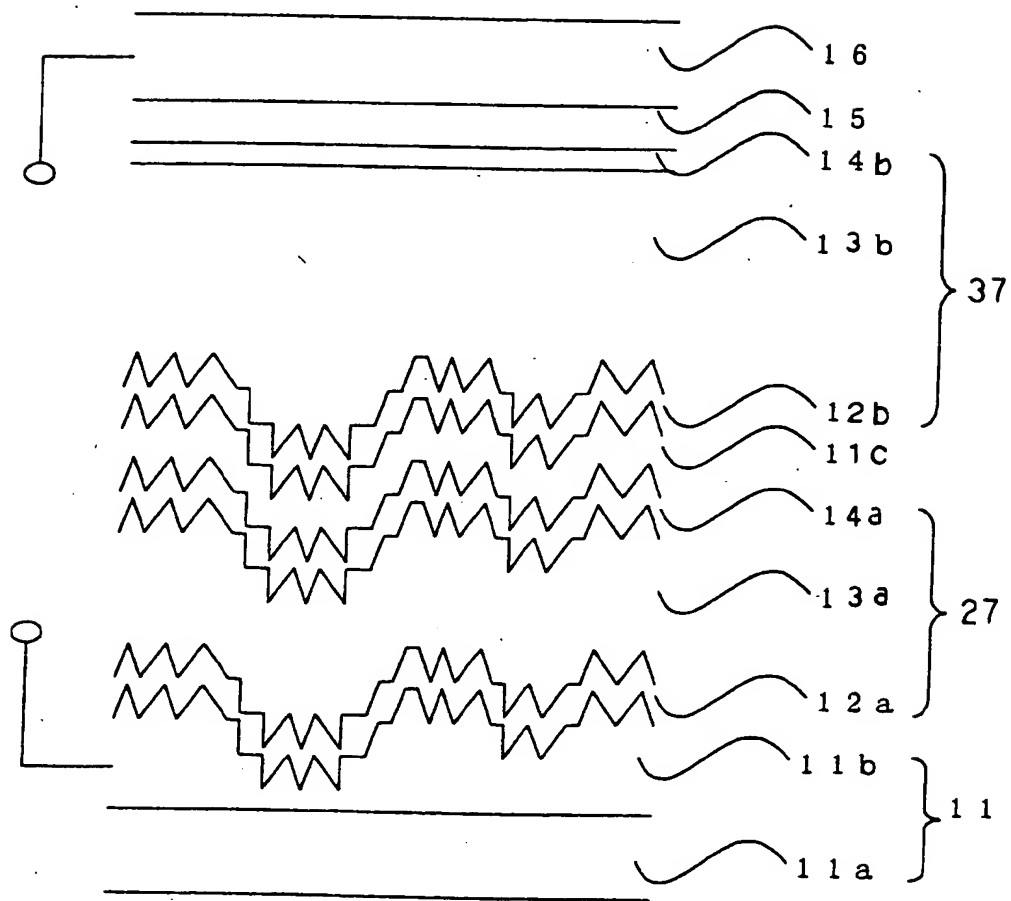
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させたシリコン層を有する高効率な薄膜太陽電池およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に、透明導電層および光電変換層が、この順に1組積層されて構成された単接合型の薄膜太陽電池において、前記透明導電層の光電変換層側の表面に複数の穴が形成されており、前記穴の表面に凹凸が形成されていることを特徴とする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市阿倍野区长池町22番22号
氏 名 シャープ株式会社